

金属錯塩染料の染着機構に関する研究 第3報

対称 1:2 型金属錯塩染料の構造とナイロン中への拡散挙動との関連

木 村 光 雄^{*}・吉 江 重 二^{**}・清 水 融^{*}

Studies on the Mechanism of Dyeing of Metal Complex Dyes, Part III.

Relationship between the Chemical structure of Symmetrical 1:2 type Metal Complex Dyes and the Behaviour of Diffusion into Nylon Film.

Mitsuo KIMURA, Juji YOSHIE, Tôru SHIMIZU

(Received Apr. 14, 1972)

Several symmetrical 1:2 type metal complex dyes (metal=Cr^{III}, Co^{III} and Al^{III}) derived from 1-(2'-hydroxy-5'-R-benzeneazo)-2-naphthol(R=H, SO₂NH₂) were synthesised and purified. With these dyes, diffusion profiles of dyes into nylon film were measured by roll film method in the long dyebath. Diffusion profiles obtained can be divided two types of diffusion. One is the ionic type (I type) and another is the nonionic type (N type). Whole diffusion profiles of these dyes are called H type (H=I+N). Diffusion coefficient D_0 and \bar{D} and the ratio of I type to H type (I/H%) were calculated. D_0 and \bar{D} of metal complex dyes are very lower than usual acid dyes or disperse dyes. I/H% is affected by the hydrophilic property of dye, the electronegativity of coordinated metal ion and dyebath concentration. In the low dyebath concentration as 0.5×10^{-5} mol/l, most part of diffusion consist of the I type and as the dyebath concentration increase, N type diffusion increase rapidly. So, the mechanism of dyeing of metal complex dyes is apparently similar to Freundlich type in the case of usual dyebath concentration.

1 緒 言

1:2型金属錯塩染料はその良好な染着性、堅ろう性から羊毛あるいはナイロン用染料として多用されている。しかしながら、その染料構造が非常に複雑であることから、染着機構についての詳細な報告は Back と Zollinger^{1),2)}, Gilesら³⁾, Starikovichら⁴⁾, 菅野と飯島⁵⁾などの他あまり見当たらない。

Back ら及び Giles らはその等温吸着曲線をイオン吸着によるラングミュア型(以下 I 型という)と分散吸着

による分配直線型(以下 N 型という)の複合したいわゆる H 型であると述べているのに対し、Starikovich ら、菅野らは N 型の寄与が主であると報告している。

染着機構の考察には等温平衡吸着実験による平衡論的研究と共に繊維基質中への等温拡散実験による速度論的研究が非常に有力な手段である。等温拡散の測定にはいろいろな方法があるが、関戸ら⁶⁾によって考案されたフィルム巻層法は操作が簡単でしかも精度が高く最近よく用いられており、菅野ら⁵⁾及び著者ら⁷⁾もこの方法をナイロンに対して用いている。

* 繊維染学科 ** 大学院学生

ところで1:2型金属錯塩染料の 染色機構が 難解なのは先に述べたようなその染料構造の複雑なことの他に高純度の精製が困難であることや、染料の羊毛及びナイロンに対する親和性が極めて大きく 染色量が非常に多いことなどが挙げられるであろう。著者ら⁸⁾は先に活性アルミナカラム液体クロマトグラフィーと電気泳動法を併用することによって染料を純度良く精製し得ることを示し、さらに以下に述べるような染色装置を考案することにより6~9日間の長時間にわたって 染浴濃度を一定に保つすなわち無限染浴条件を満たし非常に低染浴濃度での 染色実験を行ない得ることを報告した⁹⁾。

また、現在用いられている1:2型金属錯塩染料の大多数はクロムイオンを配位金属イオンとするものであり、6配位クロム錯塩の極めて高い安定度の故にその染料としての優れた染着性、堅牢性も得られているのであるが、他方生活環境保全の見地よりすれば、それらの合成面を含めてクロムイオンに代えて他の金属イオンを使用することが望ましい。他の金属イオンとしてはコバルト、ニッケル、銅等のイオンが用いられているが^{8) 10)}、これらはいずれも遷移金属イオンであり、典型金属のイオンは安定度等の問題からあまり使用されていない。

本報においては最も構造の簡単な o, o'-ジオキシンベンゼンアゾナフタリン系の配位子にクロム及びコバルトと典型金属であるアルミニウムの各イオンを配位せしめ、若干の対称1:2型金属錯塩染料を合成し、フィルム巻層法を用いてそれらのナイロンフィルム中への拡散挙動を比較考察した結果について報告する。

2 試料及び実験の方法

2.1 染料

配位子アゾ化合物として次の I, II を合成し、これ

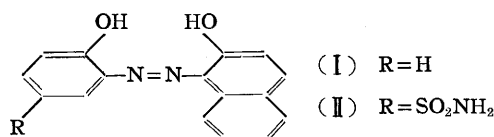


図1 配位子アゾ化合物

らをそれぞれ酢酸クロム $\text{Cr}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、酢酸コバルト $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 及び可溶性酢酸アルミニウム $\text{Al}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と処理して図2のような対称1:2型金属錯塩染料を得た。これらのアゾ化合物、染料の合成法、精製法はいずれも既報⁸⁾のとおりであり、得られた染料の可視部における最大

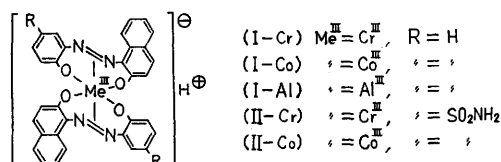


図2 使用染料

表1 λ_{max} と分析結果

No.	mp.	λ_{max} (メタノール中)	金属分析値	計算値
アゾ化合物 I	188-9°C	500m μ	—	—
I—Cr	>400	550	8.94%	9.01%
I—Co	>400	545	9.44	10.10
I—Al	>400	530	—	4.89
アゾ化合物 II	295-7	495	—	—
II—Cr	>400	555	6.76	7.08
II—Co	>400	550	7.50	7.95

吸収波長 (λ_{max}) 及び金属分析結果は表1のとおりである。

また、比較の為酸性染料 Orange II (以下 OR II と略す) と分散染料 Dispersol Fast Scarlet B (以下 DFSB と略す) をいずれも精製して使用した。なお、用いた試薬はいずれも市販1級試薬である。

2.2 供試フィルム

ユニチカ製二軸延伸ナイロン6フィルム(BN#2500, タイプ200)をサンモール O #120, 0.5%水溶液で80°C, 30分処理した後アルコール及びエーテルで洗浄して使用した。このフィルムの平均膜厚は25 μ (膜厚の測定は高分子計器製作所製薄膜用特型測厚器を用いて行なった)であり、末端アミノ基含量は 3.81×10^{-5} mol/g (m-クレゾールに溶解し、アルコール性塩酸で滴定して求めた)、65% RH, 20°Cにおける含水率は2.76%である。

2.3 染色方法と染色量の決定

フィルム巻層はフィルムを押し出し方向に沿って3×100cmの大きさに切り取り蒸留水中で80°C, 1時間処理した後直径1cmのガラス管に巻きつけ巻層を作製した。

次に染色装置は既報⁹⁾のとおり無限染浴条件を保つため図3のような装置を使用した。

フィルム巻層を内容積3ℓの染色フラスコ(C)内

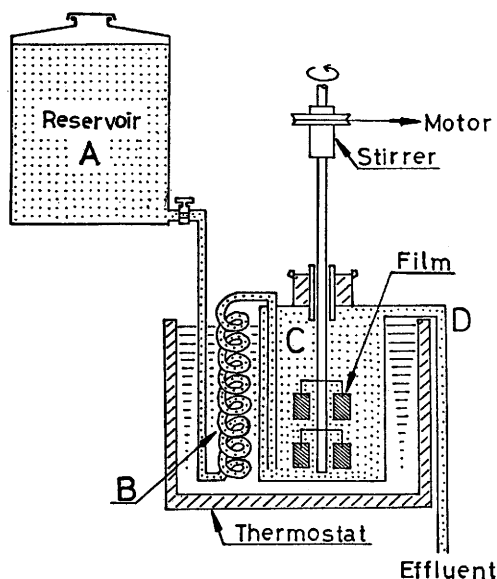


図3 染色装置

に吊るし回転させる。染料溶液約 50 l を (A) に入れておき、所定温度 (80°C) の恒温槽内のパイプ (B) の中で恒温にした後 (C) に流し込み最後に (D) を経て排出する。染料溶液の流量を適当に調整することによって染色開始から終了まで (C) 内の染料濃度をほぼ一定に保つことが出来る。染色終了後、フィルム巻層を取り出し、素早く巻層を開き汙紙に挟んで乾燥した後各層から一定量のフィルムを切り取り、ギ酸に溶解しジオキサンまたはアセトンで希釈し日立分光光度計 101 型を用いて予め作製しておいた検量線から染色量を定量した。

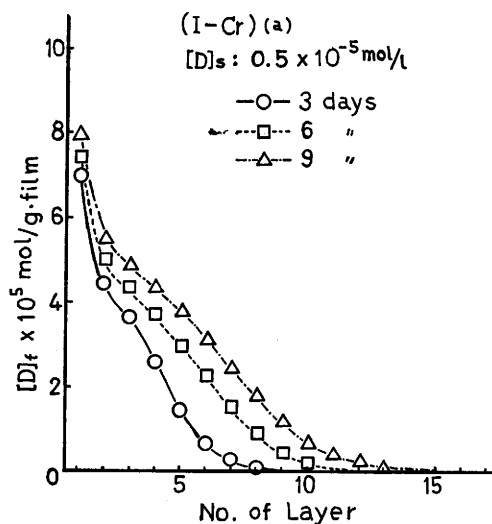


図4 染色時間と拡散プロファイルの関係の例

3 実験結果

実験はすべて 80°C で行なったが、これらの染料の染色平衡に達する時間は非常に長くほぼ 144 時間 (6 日間) を要する。そこで拡散実験はいずれも 72 時間及び 144 時間、一部については 216 時間の染色で行なった。但し、OR II 及び DFSB は染色平衡に達する時間が短いので拡散実験も 24 時間及び 48 時間で行なった。

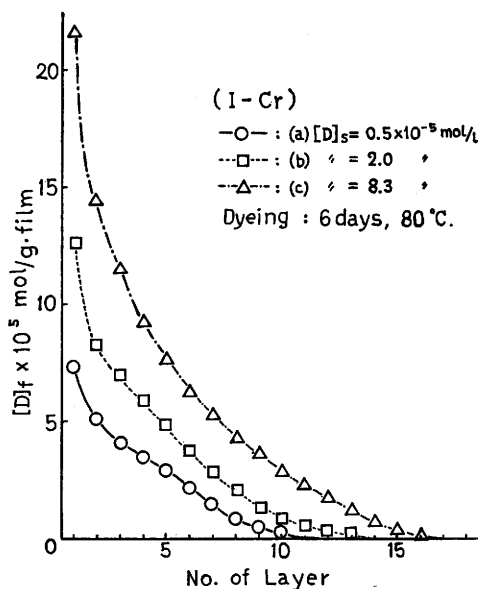


図5 染浴濃度と拡散プロファイルの関係の例

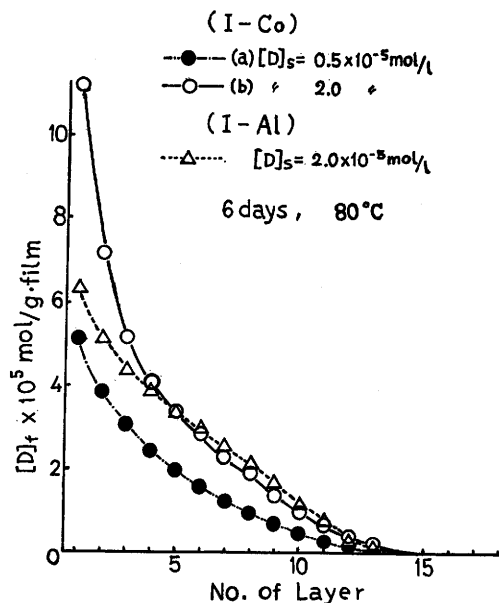


図6 Co 錯塩染料と Al 錯塩染料の拡散プロファイル

巻層フィルムによる拡散測定の結果、それぞれの場合における層数と染着量の関係の例は図4～図8のとおりである。

巻層フィルム法による拡散プロファイルからの拡散係数の算出には次の2通りの方法が適用されている¹¹⁾。一般的な方法は Matano の方法¹²⁾であって(1)式によって計算されるが、この方法は拡散プロファイルが Box 型

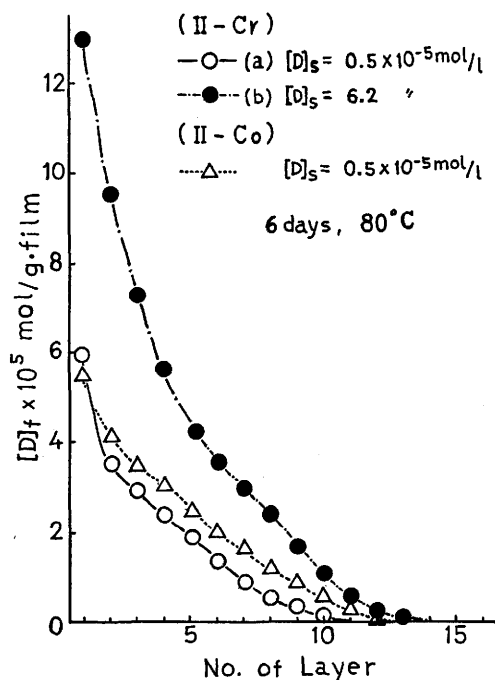


図7 (II-Cr) 及び (II-Co) の拡散プロファイル

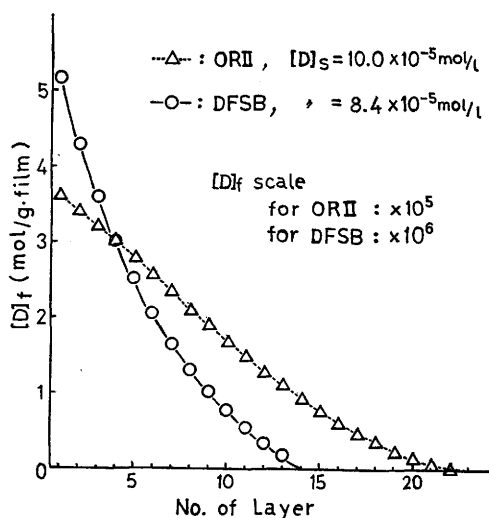


図8 OR II と DFSB の拡散プロファイル

(非Fick型)である時すなわち拡散係数が濃度に依存するとする時多く用いられている。

$$D\sigma=c_1 = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right) \int_0^{c_1} x dc \quad \dots\dots\dots(1)$$

相対濃度 c (各層の染着量/平衡染着量) と $\eta (=x/2\sqrt{t})$, x は表面からの距離, t は染色時間) の関係を図上にプロットし, 得られたグラフについて図上で微分及び積分を行なって相対濃度 c_1 における拡散係数 $D\sigma=c_1$ を求め c と $D\sigma$ の関係を図に描き $c=0$ へ外挿して無限希釈における拡散係数 D_0 を求める。

また, 拡散係数が濃度に依存しないとする時すなわち Fick 型の拡散プロファイルを与える時は一般に関戸, 松井の方法¹³⁾が適用される。すなわち(2)式の関係を示すグラフから ζ を求め, (3)式から拡散係数 \bar{D} を求める。

$$\frac{\bar{C}_{i+1}}{\bar{C}_i} = \frac{\text{ierfc}\zeta - \text{ierfc}i + 1}{\text{ierfc}\zeta - 1 - \text{ierfc}\zeta} \quad (i=1, 2, \dots\dots n) \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで

$$\text{ierfc}x = \int_x^\infty \text{erfc}\zeta d\zeta$$

$$\zeta = \frac{\varepsilon}{2\sqrt{D}t}$$

故に

$$\bar{D} = \frac{\varepsilon^2}{4} \cdot \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{\zeta^2} \quad \dots\dots\dots(3)$$

但し, ε はフィルムの厚さ (cm), t は染色時間 (min), \bar{C}_i , \bar{C}_{i+1} はそれぞれ i 層目, $i+1$ 層目の平均染着量。

それぞれの場合の拡散係数を求めるに当って, まず平衡染着量として同じ染浴中に加えておいたフィルム片の染着量を用い前記の両者の方法でそれぞれ拡散係数 D_0 及び \bar{D} を計算した。この際第1層の染着量には染料の会合等の影響があるので除き第2層以下を使用した。拡散の全プロファイルから得られた拡散係数は表2中に H type として示してあるが, 染浴濃度が低い時は $D\sigma-c$ 曲線に極大値が生ずる (図11)。また, (2), (3)式による取扱いをした場合, $i=2\sim6$ の範囲での ζ 値のパラッキが大きく, 染浴濃度が高い場合も D_0 値と \bar{D} 値の差が大きい。これらの事と上に述べた $D\sigma-c$ 曲線の極大値を与える c の値がほぼ平衡染着量に対するアミノ末端基当量 (塩酸の飽和吸着量) の比に等しいことなどから, これらの染料の染着機構が単一のものではなく I 型と N 型の両者を含むものと考えることが出来る。

そこでこれらのプロファイルを塩酸の飽和吸着量 $3.70 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ を表面濃度とする Box 型 (I 型染着部分) とそれ以外の Fick 型 (N 型染着部分) とに分割

した。分割に当っては森田ら¹⁴⁾の直接染料のナイロン中への拡散の場合の方法に従って行なった。分割の例を図9に示す。他の場合についても同様の分割を行ない、いずれもI部分については(1)式によって D_0 を求め、N部分については(1)式による D_0 と(2)、(3)式による \bar{D} の両者を計算した。その際N部分については2層目以下の染着量から(4)式¹³⁾によって表面濃度 C_0 を求め、その例を図9のN部分に破線で示した。

$$\frac{\bar{C}_i}{C_0} = \frac{1}{\zeta} (\text{ierfc}i - 1 - \zeta - \text{ierfc}i\zeta), \quad (i=1, 2, 3, \dots n) \quad \dots\dots(4)$$

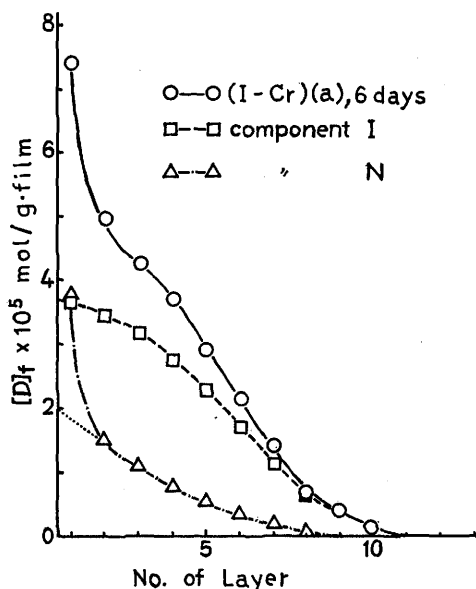


図9 拡散プロフィルの分割

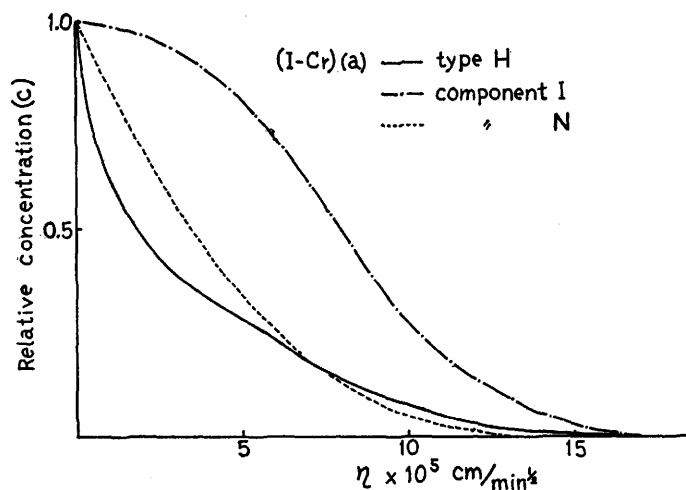


図10 $c-\eta$ 曲線の例

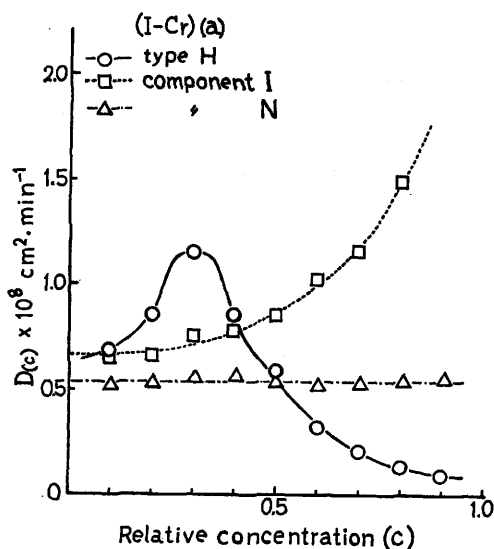


図11 $D(c)-c$ 曲線の例

結果を表2にそれぞれI type, N type として示したが、两部分の $c-\eta$ 曲線の例を図10に、また $Dc-c$ 曲線の例を図11に示す。表2中のI/H%は全拡散染料中に占めるI部分の割合であり、従ってN部分の割合は $100\% - I/H\%$ となる。

4 考 察

1:2 型金属錯塩染料の染色において、一般に染浴中には染料分子の会合体が存在するとされているので、染色したフィルムの表面への染料会合体の吸着が考えられる。従ってフィルム片によって測定した平衡吸着等温線は図12に例示するように一見フロイドリ

ッヒ型を呈し、巻層フィルムの第1層目と第2層目の染着量の差が極めて大きくなる。これは染料の親水性、疎水性に密接に関係し、疎水性が大きくなる程その影響は顕著になる。これらのことは染浴にエタノールを加えて染浴内の染料分子の会合を少なくすると第1層目への染着量が減少することからも裏付けられる。ちなみに25%エタノールを含んだ染浴からの(I-Cr)の拡散係数($[D]_s = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, 80°C)はそれぞれI部分の $D_0 = 2.05 \times 10^{-8}$, N部分の $D_0 = 0.90 \times 10^{-8}$, $\bar{D} = 0.87 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ でありI/H=

表2 拡散係数と I/H% (80°C)

染料	[C] _s mol/ℓ	Type H		Type I	Type N		I/H %
		D ₀ cm ² /min	\bar{D} cm ² /min	D ₀ cm ² /min	D ₀ cm ² /min	\bar{D} cm ² /min	
I—Cr	a	0.5×10 ⁻⁵	※	1.26×10 ⁻⁸	0.66×10 ⁻⁸	0.54×10 ⁻⁸	70
	b	2.0 ♯	※	1.33 ♯	0.72 ♯	0.54 ♯	55
	c	8.3 ♯	3.70×10 ⁻⁸	1.36 ♯	0.72 ♯	0.60 ♯	44
I—Co	a	0.5 ♯	※	1.26 ♯	0.80 ♯	0.20 ♯	87
	b	2.0 ♯	※	1.25 ♯	0.78 ♯	0.19 ♯	67
I—Al	2.0 ♯	※	1.81 ♯	0.90 ♯	0.32 ♯	0.24 ♯	83
II—Cr	a	0.5 ♯	※	1.08 ♯	0.70 ♯	0.27 ♯	83
	b	6.2 ♯	2.55×10 ⁻⁸	1.18 ♯	0.76 ♯	0.35 ♯	57
II—Co	0.5 ♯	※	1.39 ♯	0.80 ♯	0.27 ♯	0.23 ♯	86
OR II	10.0 ♯	20.0×10 ⁻⁸	—	—	—	—	—
DFSB	8.4 ♯	—	9.41×10 ⁻⁸	—	—	—	—

※ D₀-c 曲線にピークが生じたもの

65%である。そこで前述のように拡散係数を求めるに当たって第1層を除外し第2層目以下を用いた結果、表2に示したようにどの染料もI部分、N部分共それぞれ染浴濃度によらず拡散係数はほぼ一定であり、N部分のD₀と \bar{D} もほぼ一致した値を与えた。これらの拡散係数について考察すると、まずI部分のD₀についてはどの染料もあまり差がなく配位金属イオンの違いによってCr, Co, Alの順に若干大きくなるが、これらの値はOR IIのほぼ1/30であって酸性染料と比較して非常に拡散し難いことが分る。N部分のD₀及び \bar{D} についても一般の分散染料と比較すると非常に小さいが、染料によってもかなり異なり染料の親水性が増す即ちI/H%の値が大きくなるにつれて小さくなっている。

次にこの分割した两部分についてもう少し詳しく検討するため拡散プロファイルからI部分及びN部分の全拡散染料量を求めPattersonとSheldon¹⁵⁾の式(5)にあ

$$C_t = K_1 \sqrt{t} \quad (C_t = \text{時間}t \text{における染着量})$$

.....(5)

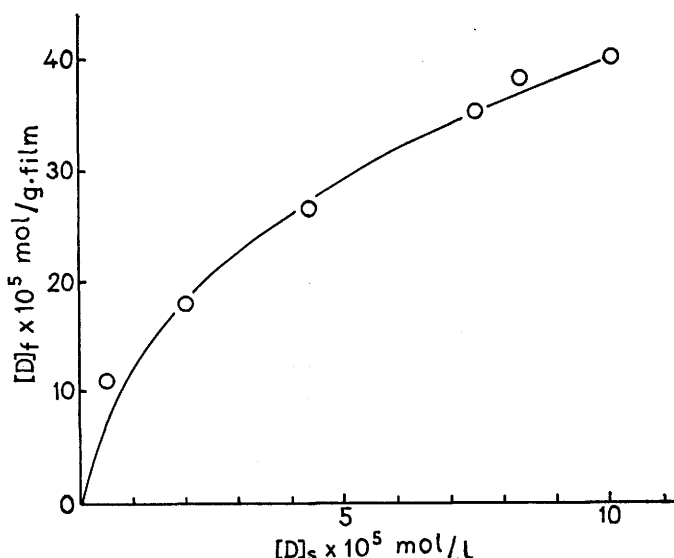


図12 (I—Cr)の吸着等温線 (80°C, 144時間)

てはめ染色時間の平方根に対してプロットした。図13にその例を示すが全拡散染料量 $\Sigma[D]_f$ が(5)式の C_t に対応するものである。図から分るようにいずれの場合も6日間($\sqrt{t} = 92.9 \text{ min}^{1/2}$)染色まで良好な直線性を示している。

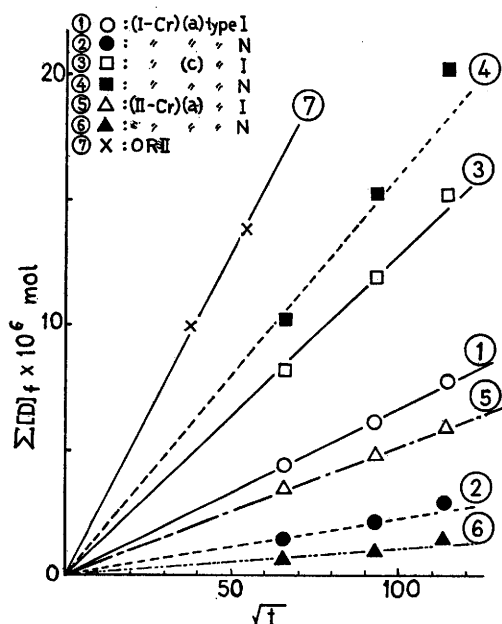


図13 I 部分及び N 部分の全拡散染料量と染色時間の関係 (80°C)

また、I、N 両部分の割合を示す I/H% は染料の親水性、疎水性の度合を示すものであり、先にも述べたごとく染料の親水性が大きい程 I/H% は大きくなる。さらに同一染料であっても染浴濃度によってその値は異なり染浴濃度が低い程 I/H% は大きくなる。染浴濃度と I/H% の関係の例を図14に示したが、染浴濃度の対数と I/H% はほぼ直線関係を与え、この (I-Cr) の場合染浴濃度が約 $4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ のところで両部分

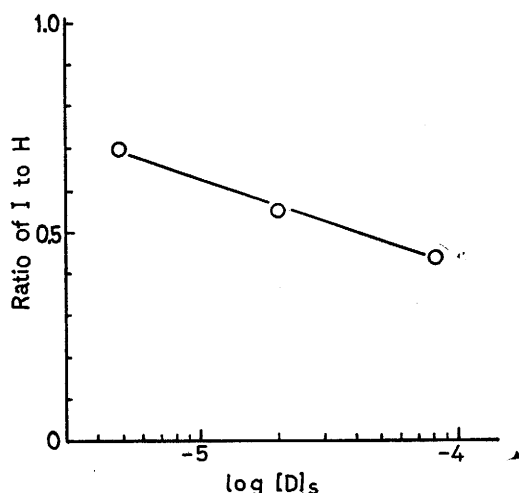


図14 染浴濃度と (I-Cr) の I/H の関係 (80°C)

の割合はほぼ等しくなる。

これらのことから次のような機構が推定出来る。すなわち、1:2 型金属錯塩染料の場合、染浴内においては染料分子の一部がイオン解離し、非解離染料と平衡を保っている。ナイロン分子は中性染浴内で両性イオン Zwitterion 構造をとっていると考えられる^{16), 17)}ので、この染浴中にナイロンが加えられるとそのアミノ末端基への解離染料分子のイオン吸着とその他の場所への非解離染料の分散吸着とが競合して起るであろう。この両者の拡散速度は表2からも分るように I 型の方が若干大きいので、イオン吸着の方が僅かに起りやすく、それに伴って染浴内の平衡はイオン解離側にずれて行くと考えられる。従って染浴濃度の低い場合にはこのイオン吸着による I 型機構が大きく表われるのであるが、イオン吸着の座席 (アミノ末端基当量) は限りがあるので染浴濃度が高くなるとイオン吸着以外の吸着 (N 型) の方が多くなり、これに会合染料分子の表面吸着が加わり N 型機構が優勢となると考えられる。

次に配位金属イオンについてこれらの機構を考察してみると、その染料の立体構造的にはいずれも Drew-Pfizer 型の直交正 8 面体¹⁸⁾であって違いはないのであるが、その金属イオンの電気陰性度の大きさによって周囲の配位座原子への影響は異なり、従って染料分子全体の性質もかなり異なってくる。そこで配位結合の混成軌道を考慮に入れて求めてある Mulliken の電気陰性度 x_M から (6) 式によって Pauling の電気陰性度と対応させてある x_p ¹⁹⁾ の値を用いて Cr, Co, Al それぞれの錯塩染料の同一染浴濃度における I/H の値及び

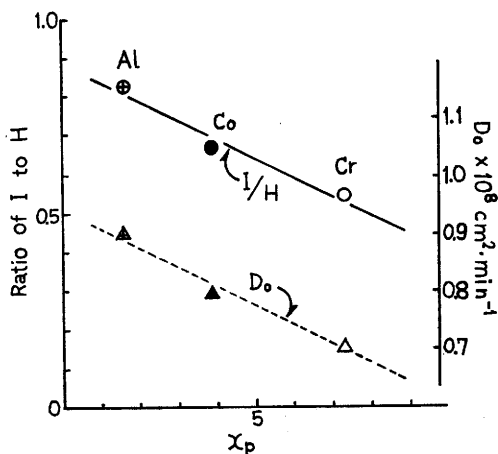


図15 配位金属イオンの電気陰性度と I/H 及び I 部分の D_0 の関係 ($[D]_s = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, 80°C)

$$x_p = 0.336(x_M - 0.615) \quad \dots\dots\dots(6)$$

I型のDo値との関係を示したのが図15である。Cr, Co, Alの順にI/Hの値が大きくなり、またI型のDo値も増大することはこの順に染料の親水性、イオン解離度が大きくなることを示しているが、この図から分るようにI/H, Do共 x_p とほぼ直線関係を示し配位金属イオンの電気陰性度が、これらの染料の染色性に密な関係を有することが認められる。

5 総 括

以上の結果を総括して、1:2型金属錯塩染料のナイロンフィルム中への拡散挙動はイオン解離した染料分子のイオン吸着によるI型機構と非解離染料分子の分散吸着によるN型機構との複合したものであり、両機構の割合は染料の性質、染浴濃度によって大きな影響を受ける。すなわち配位金属イオンでは金属イオンの配位結合状態における電気陰性度が染料の性質に関与し、Cr, Co, Alの順に、また、親水性の基を染料母体に導入することによって染料の親水性が増大しI型機構の寄与が増加する。次にI型のDoはN型のそれと比較して若干大きいこと、染浴内での染料分子のイオン解離状態、会合染料分子の存在等から染浴濃度が低い場合にはI型機構が強く表われ、染浴濃度が高くなるにつれN型機構が急激に増加する。このため $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 程度以上の染浴濃度ではその染着挙動は見かけ上分散染料の挙動に近くなるのであると考えられる。

終りにフィルムを賜ったユニチカ株式会社に厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) G. Back, H. Zollinger, *Melliand Textilber.* 37 1316 (1956)
- 2) G. Back, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, 41 2242 (1958), 42 1526, 1539, 1553 (1959)
- 3) C. H. Giles, T. H. MacEwan, *J. Chem. Soc.*, (1939) 1791
- 4) E. E. Starikovitch, A. A. Kharkharov, *Tekhnol. Tekstil. Prom.* 24 64 (1964) (C. A. 61 13470(1964)), 25 58 (1965) (C. A. 63 16518 (1965))
- 5) 菅野勝男, 飯島俊郎, *織学誌*, 26 117 (1970)
- 6) 関戸 実, 学振120委年次報告, 5 113(1953), 6 75(1954), 7 56 (1955), 8 39 (1956) 他.
- 7) 木村光雄, 高橋哲夫, 福井大織研報告 6 75 (1958)
- 8) 木村光雄 福井大織研報告, 6 67 (1968)
- 9) 木村光雄, 吉江重二, 清水融, *織学誌*, 印刷中,
- 10) 木村光雄他, *工化誌*, 67 1597 (1964), 68 512, 1915 (1965)
- 11) 関戸 実, 森田全三, *染色工業*, 13 103 (1965)
- 12) C. Matano, *Japanese J. Phys.*, 8 109 (1932)
- 13) 関戸 実, 松井健一, *織学誌* 20 778 (1964)
- 14) 森田全三, 飯島俊郎, 吉田継夫, 関戸 実, *工化誌*, 70 180 (1967)
- 15) D. Patterson, R. P. Sheldon, *Trans. Faraday Soc.*, 55 1254 (1959)
- 16) 高分子学会編 「化学繊維の染色と加工」 p104, 地人書館, 東京 (1966)
- 17) 木村光雄, 清水 融, 未発表.
- 18) G. Schetty, *Am. Dyestuff Repr.*, 54 589 (1965)
- 19) J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 540 (1962), J. Hinze, M. A. Whitehead, H. H. Jaffé, *ibid.*, 85 148 (1963)

(昭和47年4月14日受理)